

10/018732
PCT/JP 00/04000

#2

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP 00/4000

19.06.00

REC'D 04 AUG 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 6月18日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第172414号

出 願 人
Applicant(s):

鐘紡株式会社

REC'D 04 AUG 2000
WIPO PCT

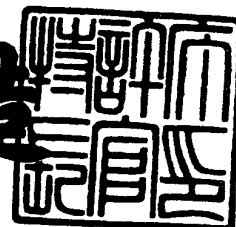
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3057397

【書類名】 特許願

【整理番号】 P110618-03

【提出日】 平成11年 6月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/04

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合繊株式会社内

 【氏名】 梶山 宏史

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合繊株式会社内

 【氏名】 上田 秀夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000000952

 【氏名又は名称】 鐘紡株式会社

 【代表者】 帆足 隆

 【電話番号】 06-6921-1251

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010205

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂及びポリ乳酸繊維、ならびにポリ乳酸繊維の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 L体が95%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状である事を特徴とするポリ乳酸樹脂。

【請求項2】 L体が95%以上であり、分子量がMw:12万~22万、Mn:6万~11万であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状である事を特徴とするポリ乳酸樹脂。

【請求項3】 主としてポリ乳酸からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸が、請求項1記載のポリ乳酸樹脂である事を特徴とするポリ乳酸繊維。

【請求項4】 主としてポリ乳酸からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸が、請求項2記載のポリ乳酸樹脂である事を特徴とするポリ乳酸繊維。

【請求項5】 ポリ乳酸繊維がマルチフィラメントである請求項3又は4記載のポリ乳酸繊維。

【請求項6】 ポリ乳酸繊維を製造するに際して、請求項1又は2に記載のポリ乳酸を用い、これを溶融紡糸する事を特徴とするポリ乳酸繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性を有する合成樹脂、および当該樹脂からなる生分解性繊維並びに当該繊維の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在最も広く利用されている繊維素材は、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルや、6ナイロン、66ナイロンに代表されるポリアミドなどの合成樹脂である。

【0003】

合成樹脂は大量に安価に製造できるというメリットがある反面、使用後の廃棄方法をめぐる問題がある。すなわち、上述した合成樹脂からなる繊維は自然環境中では殆ど分解せず、焼却をすると高い燃焼熱を発生する恐れがある。

【0004】

そこで、最近では生分解性を有する合成樹脂であるポリカプロラクトンやポリ乳酸等を繊維用途に利用する提案がなされている。確かにこれらの合成樹脂は生分解性を有するという長所があるが、従来の（非生分解性）合成樹脂に較べて実用性という点では問題が多い。

【0005】

例えば、既存の紡糸装置の利用が困難であったり、得られる繊維の物性も従来の物に較べて実用上問題となる程度に低いものであったりする。

【0006】

この問題を改良する為に、紡糸条件を厳密にする方法や、ポリエチレングリコール等、生分解性を損なわない成分を共重合させて繊維に用いるという方法が提案されている。しかし、これらの方法でも、製造工程の操業性を改良する事は難しく、従来の（非生分解性）合成樹脂を原料とする繊維に匹敵する物性の繊維を得ることはできなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、繊維の原料となるポリ乳酸の物性を厳しく吟味し、特定の物性のポリ乳酸を用いることにより、操業性と物性に優れるポリ乳酸を得られる事を発明したものであって、その目的とするところは、操業性に優れる事、すなわち耐熱性に優れ熱劣化による紡糸性低下がなく、口金寿命も十分に長く、糸切れが発生せず、さらに繊維物性に優れる事、すなわち毛羽立ちがなく、強度、伸度、沸収等の物性値がポリエステル、ナイロン繊維並みの物性を有するポリ乳酸繊維を得る事のできる樹脂、それからなるポリ乳酸繊維、並びに当該繊維の製造方法を提供するにある。

【0008】

【課題を解決する為の手段】

上述の目的は、L体が95%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Snの含有量が30ppm以下であり、直鎖状である事を特徴とするポリ乳酸樹脂、または、L体が95%以上であり、重量平均分子量Mw:12万~22万、重量平均分子量Mn:6万~11万であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Snの含有量が30ppm以下であり、直鎖状である事を特徴とするポリ乳酸樹脂、主たる原料としてこれらの樹脂を用いたポリ乳酸繊維、並びにこれらの樹脂を用いてポリ乳酸繊維を製造する方法、によって達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に用いるポリ乳酸は直鎖状の構造を有する。すなわち分岐構造を殆ど持たないものである。従来提案では、溶融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸を重合する際に少量の分岐剤を添加する事が行われていた。しかしながら、ポリ乳酸繊維の製造に際しては、原料樹脂の分岐構造は、通常のポリエステル繊維に比べて、はるかに紡糸操業性にマイナスに作用する事が本発明者等によって確認された。すなわち分岐構造が僅かでも存在するポリ乳酸は紡糸時の操業性が悪く、分岐構造が無い物に比べると引っ張り強度が弱いという問題がある。

【0010】

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

【0011】

本発明に用いるポリ乳酸はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメソラクチドを原料とするものであるが、L-体の比率が95%以上のものであることが肝要である。これはD-体の比率が上昇すると非晶構造になり、紡糸・延伸工程で配向結晶が進まず、得られる繊維の物性が劣る為である。特に引っ張り強度が著しく低下し、一方沸水収縮率が過大となり、実用上使用する事が不可能である。なお、ポリ乳酸繊維がマルチフィ

ラメントである場合には、L-体の比率が98%以上であることが好ましい。

【0012】

本発明に用いるポリ乳酸は、ポリマー中のSnの含有量が30ppm以下である必要があり、好ましくは20ppm以下である。Sn系の触媒はポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、30ppmを超える量存在すると、紡糸時に解重合が起きてしまい、口金濾過圧が短時間で上昇し、紡糸操作性が著しく低下する。

【0013】

Snの量を少なくする為には、重合時に使用する量を少なくしたり、チップを適当な液体で洗浄すればよい。

【0014】

本発明に用いるポリ乳酸は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとは後述するGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマー量が0.5重量%を超えると操作性が著しく低下する。これはモノマー成分が熱により分解する為、ポリ乳酸の耐熱性を低下させるからであると考えられる。

【0015】

ポリ乳酸中のモノマー量を少なくする為には、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、重合チップを適当な液体で洗浄する、固相重合を行うなどの方法を行う。

【0016】

本発明に用いるポリ乳酸は、その重量平均分子量Mwが好ましくは12万~22万であり、数平均分子量Mnが好ましくは6万~11万である。分子量がこの範囲にあると優れた紡糸性、十分な引っ張り強度を得る事ができるが、この範囲外であると紡糸時の分子量低下が大きく、十分な引っ張り強度を得る事ができない。

【0017】

本発明に用いるポリ乳酸は、その相対粘度(η_{rel})が2.7~3.9である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり、十分な引っ張り強度を得

る事ができず、逆に高くなると紡糸温度を上げねばならず、紡糸時の熱劣化が大きい。

【0018】

相対粘度は、紡糸による低下率が低い程良く、例えばマルチフィラメントの場合、粘度低下率は7%以下であることが好ましい。7%以下の場合、紡糸時のポリマーの分解が殆ど無く、紡糸時の糸切れ等の発生もないため紡糸性が良く、延伸工程での引っ張り強度も特に強くなるからである。

【0019】

製造した糸の引っ張り強度としては、4 g/d 以上を達成していることが、実生産上は、好ましい。

【0020】

本発明のポリ乳酸繊維としては、具体的にはマルチフィラメント、ステープルファイバー、スパンボンド、モノフィラメント、フラットヤーン等が挙げられるが、特に、マルチフィラメントとすることが、通常問題となる単糸切れによる毛羽の発生が殆ど見られないという特徴を有するため、効果的である。

【0021】

本発明の繊維を得る方法は、従来公知の熔融紡糸法による。紡糸条件は、上に挙げた繊維の種類によって適宜選択すればよい。

【0022】

【発明の効果】

本発明の樹脂を用いてポリ乳酸繊維を製造すれば、操業性と繊維物性に優れる生分解性繊維を得る事が出来る。すなわち、耐熱性に優れ熱劣化による紡糸性低下がなく、口金寿命も十分に長く、糸切れが発生せず、さらに毛羽立ちがなく、強度、伸度、沸収等の物性値がポリエステル、ナイロン繊維並みの物性を有するポリ乳酸繊維を得る事ができる。

【0023】

【実施例】

以下、実施例により具体的に本発明を説明する。最初に、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

【0024】

<分子量><モノマー量>

試料を10mg/mLの濃度になるようクロロホルムに溶かす。クロロホルムを溶媒としてGPC分析を行いMw、Mnを測定した。検出器はRIを用い、分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた。

なお、分子量1000以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量を算出した。

【0025】

<相対粘度 η_{rel} >

フェノール/テトラクロロエタン=60/40の混合溶媒に試料を1g/dlの濃度になるよう溶解し、20℃でウペローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

【0026】

<Sn含有量>

0.5gの試料を硫酸/硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して50mL溶液とし、ICP発光分析法により測定した。

【0027】

<熱安定性>

セイコー電子製のTG/DTA220Uを使用して、ポリマーの重量が5%減少した温度をTG(5%)として測定した。

【0028】

紡糸操業性、繊維物性は以下のように評価・測定した。

【0029】

(紡糸性評価①)

熔融紡糸により連続7日間の紡糸を行った。紡糸時の糸切れの発生頻度を、以下の3段階(A~C)の基準により評価した。

A; 糸切れ回数が、0回/7日

B; 糸切れ回数が、1~2回/7日

C; 糸切れ回数が、3回以上/7日

【0030】

(紡糸性評価②)

連続7日間の紡糸工程の際に、濾圧上昇等の理由により紡糸口金を交換しなければならなくなった場合、その口金寿命を日数で評価した。

【0031】

(紡糸性評価③)

延伸工程における糸切れの発生頻度を3段階で評価した。(A~C)

A; 糸切れ回数が0回/7日

B; 糸切れ回数が1~2回/7日

C; 糸切れ回数が3回以上/7日

【0032】

(強伸度の測定)

島津製作所製引っ張り試験機を用い、試料長20cm、速度20cm/minで引っ張り試験を行い破断強度を引っ張り強度、破断伸度を伸度とした。

【0033】

(沸水収縮率)

初期値50cmの試料に初期荷重200mgをかけて沸騰水中に15分間浸漬し、5分間風乾した後、次式により沸水収縮率を求める。

沸水収縮率(%) = (初期試料長 - 収縮後の試料長) / 初期試料長 × 100

【0034】

(毛羽)

延伸で巻き取った糸の毛羽の発生具合を、以下の2段階の基準(O、X)で評価した。

O; 毛羽の発生がない。

X; 毛羽の発生が見られる。

【0035】

(フィラメント生産性)

紡糸評価①~③と、毛羽の発生具合を勘案して、フィラメントの生産性を以下の3段階の基準(A~C)で総合評価した。

A ; 大変良好

B ; 良好

C ; 不良

【0036】

(紡糸時粘度低下率)

紡糸ノズルから出てきたフィラメントの相対粘度 (η_{rel}) を測定し、次式により求めた。本実施例における溶融ポリマーの滞留時間は約 10 分である。

紡糸時粘度低下率 (%) = { (ポリマー相対粘度 - フィラメントの相対粘度) / ポリマー相対粘度 } × 100

【0037】

[ポリマーの重合]

L-ラクチド、D-ラクチドを原料として、オクチル酸スズを重合触媒として、定法によりポリ乳酸を重合した。比較の為に、架橋剤としてトリメリット酸を 0.1 モル% を加えたものも重合した (比較例 10)。得られたポリマーは 135℃ で固相重合を行い、残存モノマー量の低減を図ったが一部は比較のために固相重合を行わなかった。

【0038】

[紡糸]

紡糸方法は、孔径 0.25 mm、孔数 24 ケを有する紡糸ノズルより空中に押し出し、通常のフィラメントの方式にて紡糸・延伸をして 75 d / 24 f のフィラメントを得、連続 7 日間の紡糸テストを行ない、紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合を評価した。

【0039】

実施例 1 ~ 2, 比較例 1 ~ 5

表 1 はポリマー中の Sn 含有量を変えた時の紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合の結果と、糸質結果である。

【0040】

比較例 1 ~ 3 については、Sn 含有量 (残存触媒量) が特に多いため、紡糸時に解重合が起き、紡糸時の粘度低下率が極めて大きく、紡糸は極めて困難で、口

金寿命も1日と短く、延伸工程でも粘度低下率が大きいため毛羽の発生が極めて多く、得られた糸も強度が3 g/d以下と極めて弱く実用的には使用できなかった。

【0041】

比較例4は紡糸時の粘度低下率が17.6%と改良されたが、やはりSn含有量が多いため、口金寿命が3日しかなく、延伸時の毛羽発生も若干改善されたが、糸の実用引っ張り強度としての4 g/d以上を達成していないため、実生産では使用できなかった。

【0042】

比較例5は、紡糸時の粘度低下率が12.3%と改良されたため、口金寿命は6日に延び、また糸の実用引っ張り強度としての4 g/d以上も達成したが、やはりSn含有量が35 ppmと多いため、延伸時の毛羽発生の改善が不十分であった。

【0043】

実施例1, 2はSn含有量が50 ppm以下であるために紡糸時の粘度低下率が5.0と少なく紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合は極めて良好で、得られたフィラメントも引っ張り強度が4.5 g/d以上と良好な結果であった。特に紡糸時の粘度低下率は7%以下である為、紡糸時のポリマーの分解が少なく紡糸時の糸切れ等が発生せず、紡糸性が良く、延伸工程での引っ張り強度が強くなった。

【0044】

【表1】

No	比較例					実施例	
	1	2	3	4	5	1	2
Sn含有量 (ppm)	824	412	82	62	35	26	17
ポリマー 相対粘度 (η_{rel})	2.96	2.95	2.97	2.94	3.00	2.93	2.98
モノマー量 (重量%)	0.26	0.23	0.25	0.24	0.26	0.26	0.25
分岐構造	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
L体(%)	96.4	97.0	96.6	95.5	97.1	97.8	96.4
紡糸温度 ($^{\circ}\text{C}$)	230	230	230	230	230	230	230
紡糸粘度 低下率(%)	73.6	64.3	52.3	17.6	12.3	5.0	3.6
紡糸性①	C	C	C	C~B	B	A	A
紡糸性②	1	1	1	3	6	≥ 7	≥ 7
紡糸性③	C	C	C	C~B	B	A	A
毛羽	x	x	x	○	x~○	○	○
フィラメント 生産性	C	C	C	C~B	B	A	A
引っ張り強度 (g/d)	2.02	2.12	2.53	3.56	4.26	4.96	5.13
伸度 (%)	26.3	27.3	28.3	28.6	30.3	29.3	28.6
沸水収縮率 (%)	13.4	15.6	14.6	15.3	11.6	11.2	10.5

【0045】

実施例3~5、比較例6~9

表2、表3はポリマー中のモノマー量を変えた時の紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合の結果と糸質結果である。

【0046】

比較例6~8については、ポリマー中のモノマーが特に多いため、紡糸時に熱分解が起きてしまい、紡糸時のポリマー粘度低下率が大きく、紡糸は極めて困難であり、口金寿命も1日しかなく、延伸工程でも毛羽の発生が極めて多く、得られたフィラメントの糸質も4 g/d未満と弱く実用的には使用できなかった。

【0047】

比較例9は、やはりまだモノマー量が多く、口金寿命が5日しかないため実生産では使用できなかった。

【0048】

実施例3～5に付いては、モノマー量を0.5重量%以下にする事で、紡糸時の熱分解を抑える事ができたため、紡糸時の粘度低下率が5%以下まで改善され、紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合は極めて良好で、得られたフィラメントの引っ張り強度も4.5 g/d以上あり良好であった。

【0049】

【表2】

No	比較例			
	6	7	8	9
モノマー量(重量%)	10.2	5.76	3.46	0.98
ポリマー相対粘度 (η_{rel})	2.96	2.89	2.92	3.02
分岐構造	無し	無し	無し	無し
Sn含有量(ppm)	18	19	18	17
L体(%)	95.4	96.0	95.6	96.5
紡糸温度(℃)	230	230	230	230
紡糸粘度低下率(%)	25	20	15	10
紡糸性①	C	C	C	B
紡糸性②	1	1	2	5
紡糸性③	C	C	C	B
毛羽	X	X	X	X～○
フィラメント生産性	C	C	C	C～B
引っ張り強度(g/d)	3.02	3.12	3.73	3.98
伸度(%)	26.8	26.4	27.9	28.9
沸水収縮率(%)	12.4	14.6	13.2	12.3

【0050】

【表 3】

No	実 施 例		
	3	4	5
モノマー量(重量%)	0.47	0.26	0.15
ポリマー相対粘度 (η_{rel})	2.96	2.98	3.02
分岐構造	無し	無し	無し
Sn含有量(ppm)	19	21	16
L体(%)	96.8	98.4	98.4
紡糸温度(°C)	230	230	230
紡糸粘度低下率(%)	5	2	1.5
紡糸性①	A	A	A
紡糸性②	≥ 7	≥ 7	≥ 7
紡糸性③	A	A	A
毛羽	O	O	O
フィラメント生産性	A	A	A
引っ張り強度(g/d)	4.91	5.19	5.30
伸度(%)	30.3	29.6	30.6
沸水収縮率(%)	10.2	10.9	9.8

【0051】

実施例 6~7, 比較例 10~14

表 4、5 は、Sn 含有量を 30 ppm 以下、モノマー量を 0.5% 以下にして、L 体の比率、分岐構造の有/無し、ポリマーの分子量、相対粘度変化を変えた紡糸結果である。

【0052】

実施例 6, 比較例 10 は分岐構造の有/無し以外はほぼ同様の物性を持つポリマーであるが、分岐構造が有る比較例 10 は、紡糸性がやや悪く、延伸時に毛羽の発生が見られ、得られた糸も引っ張り強度が分岐が無いものに比べて弱く、4 g/d 未満であるために、実用的には使用できなかった。

【0053】

また L 体の比率が 95% 未満である表 5 の比較例 14 は、L 体の比率が下がったために紡糸・延伸時に配向結晶が進まず、引っ張り強度が 4 g/d 未満と弱く、沸水収縮率も 30% 以上で、通常の織り・編み加工での寸法安定性が悪くフィラメントとして実用的には使用できなかった。

【0054】

比較例 11 は、分子量、相対粘度が低いために、紡糸・延伸性が悪くなり、引

つ張り強度も4 g/d未満と弱くなった。逆に比較例12, 13は、分子量、相対粘度が高いために紡糸温度を上げなければならず、紡糸温度を上げた事で、紡糸時の粘度低下率が15%以上まで大きくなり、紡糸・延伸性は悪く、延伸時に毛羽発生等の問題が発生し実生産には使用できなかった。

【0055】

【表4】

No	実施例	
	6	7
分岐構造	無し	無し
L体(%)	98.7	96.0
ポリマー相対粘度 (η_{rel})	3.02	3.68
分子量(Mw)	14.6×10^4	19.5×10^4
分子量(Mn)	7.2×10^4	9.4×10^4
Sn含有量(ppm)	18	17
モノマー量(重量%)	0.27	0.27
紡糸温度(°C)	230	230
紡糸粘度低下率(%)	3	4
紡糸性①	A	A
紡糸性②	≥ 7	≥ 7
紡糸性③	A	A
毛羽	○	○
フィラメント生産性	A	A
引っ張り強度(g/d)	5.02	4.96
伸度(%)	30.3	30.8
沸水収縮率(%)	9.8	14.8

【0056】

【表 5】

No	比較例				
	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4
分岐構造	有り	無し	無し	有り	無し
L 体 (%)	99.0	96.4	97.0	98.7	92.6
ポリマー相対粘度 (η_{rel})	3.04	2.58	4.02	4.03	3.02
分子量(Mw)	14.8×10^4	10.2×10^4	23.8×10^4	24.0×10^4	14.5×10^4
分子量(Mn)	7.6×10^4	5.4×10^4	12.1×10^4	12.4×10^4	7.1×10^4
Sn 含有量 (ppm)	19	18	20	18	21
モノマー量 (重量%)	0.26	0.26	0.25	0.24	0.27
紡糸温度 (°C)	230	230	245	245	230
紡糸粘度低下率 (%)	6	8	15	20	3
紡糸性①	B	B	C	C	A
紡糸性②	4	4	5	3	≥ 7
紡糸性③	B	C	C	C	B
毛羽	×	×	×	×	×
フィラメント生産性	C	B	C	C	B
引っ張り強度 (g/d)	3.98	3.82	4.02	3.86	3.03
伸度 (%)	29.6	28.7	30.2	29.8	30.3
沸水収縮率 (%)	10.2	10.1	9.7	10.2	30.5

【書類名】要約書

【要約】

【課題】操業性に優れ、繊維物性に優れるポリ乳酸繊維を得る事のできる樹脂、ポリ乳酸繊維、並びに当該繊維の製造方法を提供する。

【解決手段】L体が95%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Snの含有量が30ppm以下であり、直鎖状である事を特徴とするポリ乳酸樹脂、主たる原料としてこの樹脂を用いたポリ乳酸繊維、並びにこの樹脂を用いてポリ乳酸繊維を製造する方法。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000952]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都墨田区墨田5丁目17番4号

氏 名

鐘紡株式会社